

9/1

(A)LOG(R)File 351:Derwent WPI

) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

4732080

PI Acc No: 2002-552784/200259

RAM Acc No: C02-157090

atalyst for manufacturing polyester such as polyethylene terephthalate  
ed for bottles, comprises aluminum and/or aluminum compounds and  
ecific phosphorous compound(s)

tent Assignee: TOYOBO KK (TOYM )

umber of Countries: 001 Number of Patents: 001

tent Family:

tent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

2002155134 A 20020528 JP 2000356264 A 20001122 200259 B

iority Applications (No Type Date): JP 2000356264 A 20001122

tent Details:

tent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

2002155134 A 8 C08G-063/84

stract (Basic): JP 2002155134 A

NOVELTY - Catalyst contains aluminum and/or aluminum compounds,  
and at least one phosphorous compounds chosen from phosphinic acid  
type compound, phosphine oxide type compound, phosphorus acid type  
compound, phosphinous acid type compound and phosphine type compound.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the  
following:

(1) Polyester produced using the catalyst; and

(2) Manufacture of polyester using catalyst.

USE - For manufacturing polyester such as polyethylene  
terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene  
terephthalate, poly(1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate),  
polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate, polypropylene  
naphthalate and their copolymers, used for molded products, clothes,  
fibers, films, sheets, bottles, engineering plastics, paints and  
adhesives. The catalyst can also be used for esterification, and  
transesterification of dimethyl terephthalate and ethylene glycol.

ADVANTAGE - The catalyst eliminates the use of antimony compound.  
The catalyst has catalytic activity desired for polycondensation, and  
enables production of polyester having excellent quality. The  
phosphorus type compound in the catalyst improves flame retardance of  
polyester obtained. The catalyst can be used for molten, solid state  
and solution polymerizing processes, and can be added at any stage of  
polymerization.

pp; 8 DwgNo 0/0

chnology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Composition :

The catalyst further contains alkali metal, alkali metal compounds,  
alkaline earth metal and/or alkali earth metal compounds.

itle Terms: CATALYST; MANUFACTURE; POLYESTER; POLYETHYLENE;  
TEREPHTHALATE; BOTTLE; COMPRISE; ALUMINIUM; ALUMINIUM; COMPOUND;  
SPECIFIC; PHOSPHOROUS; COMPOUND

erwent Class: A23

ternational Patent Class (Main): C08G-063/84

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155134

(P2002-155134A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル\* (参考)

C 0 8 G 63/84

C 0 8 G 63/84

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-356264 (P2000-356264)

(22) 出願日 平成12年11月22日 (2000. 11. 22)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 塚本 健一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 桑田 光啓

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として、アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも1種と、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とからなる触媒を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリエステル重合触媒であって、アルミニウムおよびその化合物から選ばれる少なくとも1種を金属含有成分として含み、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。

【請求項2】アルカリ金属およびそれらの化合物ならびにアルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属及び／または金属化合物を共存することを特徴とする請求項1に記載のポリエステル重合触媒。

【請求項3】請求項1または2のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項4】ポリエステルの製造の際に、請求項1または2のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】PET は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PET に黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを含まないか極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

【0004】重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつ PETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセ

レンの化合物を用いることで、PET 中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これを用いて製造された PETは著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0006】このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に使い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの PETの着色は低減されるものの、一方 PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0007】三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネートを用いたときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

【0008】アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物はもともと触媒活性に劣るが、これに特定のリン化合物を共存させることによって、驚くべきことに重縮合触媒として十分な活性をもつようになることを見いだし本発明に到達した。本発明の重縮合触媒を用いる

と、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステルを得ることができる。

【0011】すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルミニウム化合物と特定のリン化合物とからなるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。本発明の重合触媒は、アルミニウム化合物と特定のリン化合物とからなるポリエステル重合触媒である。

【0013】本発明の重合触媒を構成するアルミニウム化合物としては特に限定はされないが、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*tert*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0014】本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

【0015】本発明の重合触媒を構成する特定のリン化合物とは、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(1)～(5)で表される構造を有する化合物のことを言う。

一種または二種以上の化合物のことを言う。

【0016】本発明で言うホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(1)～(5)で表される構造を有する化合物のことを言う。

【0017】

【化1】



【0018】

【化2】



【0019】

【化3】



【0020】

【化4】



【0021】

【化5】



【0022】上記の中で、本発明のリン化合物としては、下記式(6)～(11)で表される化合物を用いることが好ましい。

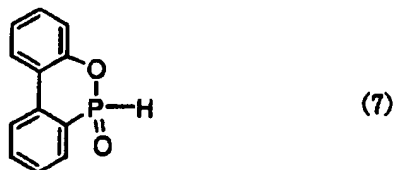
【0023】

【化6】



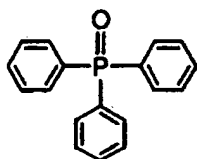
【0024】

【化7】



【0025】

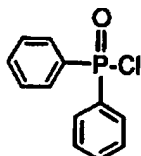
【化8】



(8)

【0026】

【化9】



(9)



【0029】本発明のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して  $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$  モルが好ましく、更に好ましくは  $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$  モルである。

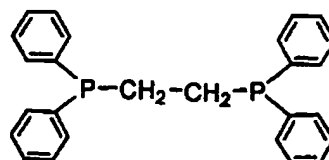
【0030】本発明の重縮合触媒であるアルミニウム化合物およびリン化合物に加えて、アルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物からなる群より選ばれる一種もしくは二種以上の金属化合物を共存することにより、触媒活性をさらに向上させることができるので好ましい。

【0031】本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の他に、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba の化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

【0032】これらアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物の使用

【0027】

【化10】



(10)

【0028】

【化11】

(11)

量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して  $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$  モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$  モルの範囲であることである。

【0033】本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0034】本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりもしくはこれらの触媒と共存して本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

【0035】本発明の重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することができる。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0036】本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム化合物とり

ン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、これらの化合物とアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0037】本発明の重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、金属アンチモンの析出が起これ、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にするとコスト的に不利となるため好ましくない。

【0038】本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0039】また、本発明の重合触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

【0040】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0041】ジカルボン酸としては、酢酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,5-ノルボルナジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソ

フタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0042】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0043】グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキッドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0044】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0045】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0046】環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチルβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0047】また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシアプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

【0048】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0049】本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基

や脂環構造を含んでいても良い。

【0050】本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0051】本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0052】本発明のポリエステルには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体以外の酸成分として、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒド

ロキシ酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサノカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

【0053】本発明のポリエステルには、アルキレングリコール以外のグリコール成分として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコールなどを共重成分として含むことができる。

【0054】また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシルエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシアロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

【0055】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が

特に好ましい。

【0056】本発明のポリエステル中にはフェノール系、芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、例えばポリエステルの熱安定性を高めることなどができる。フェノール系酸化防止剤としては、テトラキス-(メチル-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0057】本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度(IV)は次のようにして測定した。フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4混合溶媒(重量比)を用いて、温度30℃で測定した。

【0059】(実施例1) 攪拌機付きの2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25Mpaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、重合触媒としてアルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%と、上述の式(6)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%と、酢酸リチウム二水和物50g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.01mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl g<sup>-1</sup>に到達するまでに要した重合時間は61分であった。

(実施例2) 式(6)で表されるリン化合物のかわりに、上述の式(7)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl g<sup>-1</sup>に到達するまでに要した重合時間は59分であった。

(実施例3) 式(6)で表されるリン化合物のかわりに、上述の式(8)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%添加したこと以外は実施例1と同様の操作

を行った。ポリエチレンテレフタレート(IV)が $0.65\text{dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間は62分であった。

(実施例4)式(6)で表されるリン化合物のかわりに、上述の式(9)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレート(IV)が $0.65\text{dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間は81分であった。

(実施例5)式(6)で表されるリン化合物のかわりに、上述の式(10)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレート(IV)が $0.65\text{dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間は75分であった。

(実施例6)式(6)で表されるリン化合物のかわりに、上述の式(11)で表されるリン化合物を酸成分に対して0.02mol%添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。ポリエチレンテレフタレート(IV)が $0.65\text{dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間は78分であった。

(比較例1)重合触媒として、アルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液だけを加えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。アルミニウムアセチルアセトネートはポリエステル中の酸成

分に対してアルミニウム原子として0.015mol%加えた。

180分以上重合を行ったが、ポリエチレンテレフタレート(IV)は $0.65\text{dl g}^{-1}$ に到達しなかった。

(参考例1)重合触媒として、三酸化アンチモンの10g/lのエチレングリコール溶液だけを加えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。三酸化アンチモンは酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%加えた。ポリエチレンテレフタレート(IV)が $0.65\text{dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間は55分であった。

【0060】上記の実施例および比較例から明らかなように、アルミニウム化合物単独で触媒として用いた場合は重合活性に劣るが、これに本発明のリン化合物を併用することで大幅に重合活性が向上し、アンチモン触媒に匹敵する重合活性を持つようになることがわかる。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法が提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J029 AA01 AB04 AB07 AE01 BA03

CB06A HA01 HB01 HB03A  
JA061 JA091 JA111 JA121  
JA201 JA261 JB021 JB131  
JB151 JB161 JC351 JC371  
JC451 JC461 JC471 JC551  
JC591 JF021 JF031 JF041  
JF051 JF121 JF131 JF141  
JF151 JF161 JF221